

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 849 350 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
24.06.1998 Bulletin 1998/26

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C10G 65/08**

(21) Numéro de dépôt: **97402996.9**

(22) Date de dépôt: **10.12.1997**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeurs:  
• **Morel, Frédéric**  
**69340 Francheville (FR)**  
• **Delhomme, Henri**  
**69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)**  
• **George-Marchal, Nathalie**  
**75005 Paris (FR)**

(30) Priorité: **20.12.1996 FR 9615929**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
**92500 Rueil Malmaison (FR)**

(54) **Procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré**

(57) Procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé qui comprend au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB, au moins

un métal ou composé de métal du groupe VIII et du phosphore ou au moins un composé de phosphore et au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer le produit désulfuré et déazoté issu de la première étape et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, et au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII.

**EP 0 849 350 A1**

## Description

La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression. Dans ce domaine, l'invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré.

Actuellement les coupes gazole qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues du procédé de craquage catalytique contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, de composé azotés et de composés soufrés. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés le carburant utilisable dans les moteurs doit contenir une quantité de soufre inférieure à environ 500 partie par million en poids (ppm). Dans certains pays, il n'y a pas pour l'instant de normes imposant une teneur maximale en aromatiques et en azote. On constate cependant que plusieurs pays ou états, à l'instar de la Suède et de la Californie, envisagent de limiter la teneur en aromatiques à une valeur inférieure à 20 % en volume, voire même inférieure à 10 % en volume et certains experts pensent même que cette teneur pourrait être limitée à 5 % en volume. En Suède en particulier, certaines classes de carburant diesel doivent déjà répondre à des spécifications très sévères. C'est ainsi que dans ce pays le carburant diesel de classe II ne doit pas contenir plus de 50 ppm de soufre et plus de 10 % en volume de composés aromatiques et celui de classe I plus de 10 ppm de soufre et de 5 % en volume de composés aromatiques. Actuellement en Suède le carburant diesel de classe III doit contenir moins de 500 ppm de soufre et moins de 25 % en volume de composés aromatiques. Des limites similaires sont également à respecter pour la vente de ce type de carburant en Californie.

Pendant ce temps, les motoristes de plusieurs pays font pression pour que les législations obligent les pétroliers à produire et à vendre un carburant dont l'indice de cétane a une valeur minimum. Actuellement, la législation française exige un indice de cétane minimum de 49, mais il est prévisible que dans un futur proche cet indice minimum soit d'au moins 50 (comme cela est déjà le cas pour le carburant de classe I en Suède) et même vraisemblablement d'au moins 55 et plus vraisemblablement compris entre 55 et 70.

De nombreux spécialistes envisagent sérieusement la possibilité d'avoir dans le futur une norme imposant une teneur en azote inférieure par exemple à environ 200 ppm et même certainement inférieure à 100 ppm. En effet une faible teneur en azote permet d'obtenir une meilleure stabilité des produits et sera généralement recherchée aussi bien par le vendeur du produit que par le fabriquant.

Il est donc nécessaire de mettre au point un procédé fiable et efficace permettant d'obtenir à partir de coupes gazole classiques de distillation directe ou provenant du craquage catalytique (coupe LCO) ou d'un autre procédé de conversion (coking, viscoréduction (visbreaking), hydroconversion de résidu etc.) un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane que les teneurs en aromatiques, en soufre et en azote. Il est particulièrement important, et c'est là l'un des avantages du procédé de la présente invention, de produire le minimum de composés hydrocarbonés gazeux et de pouvoir avoir un effluent directement et intégralement valorisable en tant que coupe carburant de très haute qualité. Par ailleurs, le procédé de la présente invention permet une production sur une durée de temps importante sans qu'il y ait nécessité de régénérer les catalyseurs employés, qui ont l'avantage d'être très stables dans le temps.

Dans sa formulation la plus large, la présente invention concerne donc un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré en au moins deux étapes successives. Elle concerne aussi le carburant obtenu par ledit procédé.

De façon plus précise, la présente invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré comprenant les étapes suivantes :

a) au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et

b) au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer au moins une partie, et de préférence la totalité, du produit qui est issu de la première étape, au moins en partie, et de préférence en totalité désulfuré et déazoté et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant, sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%, et de préférence au moins un halogène.

Avantageusement, selon le procédé, l'hydrogène est introduit au niveau de chacune des première et deuxième étape, et est éventuellement recyclé au niveau des première et deuxième étapes, indépendamment entre elles, ce qui signifie qu'il n'y a pas de gestion commune des gaz issus desdites étapes.

De préférence, selon le procédé, l'effluent issu de la première étape est soumis à un strippage à la vapeur d'eau de façon à séparer au moins en partie la phase gazeuse, qui pourra être traitée et éventuellement recyclée au moins en partie au niveau de ladite étape. Au moins une partie du produit issu du strippage est soumis à la deuxième étape du procédé selon l'invention.

L'effluent sortant de la dernière étape de préférence, est strippé à la vapeur, passe avantageusement dans un coalesceur et est éventuellement séché.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les conditions opératoires des étapes a) et b) sont choisies en fonctions des caractéristiques de la charge qui peut être une coupe gazole de distillation directe, une coupe gazole provenant du craquage catalytique ou une coupe gazole provenant du coking ou de la viscoréduction (visbreaking) de résidus ou un mélange de deux ou plus de ces coupes de manière à obtenir un produit contenant moins de 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm, ou mieux de 50 ppm d'azote et les conditions de l'étape b) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques. Ces conditions pourront être sévériées de manière à obtenir après la deuxième étape un carburant contenant moins de 5 % en volume de composés aromatiques, moins de 50 ppm voire moins de 10 ppm de soufre, moins de 20 ppm, voire moins de 10 ppm d'azote et ayant un indice de cétane d'au moins 50 et même d'au moins 55 et le plus souvent compris entre 55 et 60.

Pour obtenir de tels résultats les conditions de l'étape a) comprennent une température d'environ 300 °C à environ 450 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,1 à environ 10 et de préférence 0,1 à 4 et celle de l'étape b) une température d'environ 200 °C à environ 400 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,5 à environ 10.

Lorsque l'on souhaite rester dans une gamme de pression relativement basse tout en souhaitant obtenir d'excellents résultats il est possible d'effectuer une première étape a1) dans des conditions permettant de réduire la teneur en soufre du produit à une valeur d'environ 500 à 800 ppm puis d'envoyer ce produit dans une étape a2) subséquente dans laquelle les conditions seront choisies pour ramener la teneur en soufre à une valeur inférieure à environ 100 ppm, de préférence inférieure à environ 50 ppm et le produit issu de cette étape a2) est alors envoyé à l'étape b). Dans cette forme de réalisation les conditions de l'étape a2) sont identiques voire de préférence plus douces que lorsque, pour une charge donnée on opère en une seule étape a), puisque le produit envoyé dans cette étape a2) a déjà une teneur fortement réduite en soufre. Dans cette forme de réalisation le catalyseur de l'étape a1) peut être un catalyseur classique de l'art antérieur tel que par exemple celui décrit dans le texte des demandes de brevet au nom de la demanderesse FR-A-2197966 et FR-A-2538813 et celui de l'étape a2) est celui décrit ci-devant pour l'étape a). On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans les étapes a1) et a2) le même catalyseur.

Dans ces étapes a), a1), a2) le support du catalyseur peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. On utilise très couramment de l'alumine.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra, déposés sur le support, au moins un métal ou un composé de métal, avantageusement choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal avantageusement choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer. Le plus souvent ce catalyseur comprend du molybdène ou un composé de molybdène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt.

Dans une forme particulière et préférée de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra du bore ou au moins un composé de bore de préférence en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support inférieure ou égale à 10 %, et de préférence déposé sur le support.

La quantité de métal ou du composé de métal du groupe VIB (Mo préféré) exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini sera de préférence d'environ 2 à 30 % et le plus souvent d'environ 5 à 25 % et celle du métal ou du composé de métal du groupe VIII (Ni ou Co préférés) sera de préférence d'environ 0,5 à 15 % et le plus souvent d'environ 1 à 10 %.

On utilise de préférence un catalyseur contenant Ni, Mo, P, les proportions de ces éléments ayant été précédemment décrites, ou mieux Ni, Mo, P, B.

Un catalyseur particulièrement avantageux est celui décrit dans le brevet EP-297.949 dont l'enseignement est inclus dans cette description.

Ce catalyseur comprend : a) un support comprenant une matrice minérale poreuse, du bore ou un composé de bore et du phosphore ou un composé de phosphore, et b) au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification, dans lequel la somme des quantités de bore et du phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore ( $B_2O_3$ ) et de pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) par rapport au poids du support est d'environ 5 à 15 %, de

préférence environ 6 à 12 % et avantageusement d'environ 8 à 11,5 %, le rapport atomique bore sur phosphore (B/P) est d'environ 1,05:1, à 2:1 et de préférence d'environ 1,1:1 à 1,8:1. Avantageusement au moins 40 % et de préférence au moins 50 % du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres.

Le catalyseur a préférentiellement un volume poreux total compris entre 0,38 et 0,51 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

La quantité de métal ou métaux de groupe VIB contenue dans le catalyseur est habituellement telle que le rapport atomique phosphore sur métal ou métaux du groupe VIB (P/VIB) soit d'environ 0,5:1 à 1,5:1 et de préférence environ 0,7:1 à 0,9:1.

Les quantités respectives de métal ou métaux du groupe VIB et de métal ou métaux du groupe VIII contenues dans le catalyseur sont habituellement telles que le rapport atomique métal ou métaux du groupe VIII sur métal ou métaux du groupe VIB (VIII/VIB) soit d'environ 0,3:1 à 0,7:1 et de préférence d'environ 0,3:1 à environ 0,45:1.

La quantité pondérale des métaux contenus dans le catalyseur fini exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini est habituellement, pour le métal ou les métaux du groupe VIB d'environ 2 à 30 % et de préférence d'environ 5 à 25 %, et pour le métal ou métaux du groupe VIII d'environ 0,1 à 15 % et plus particulièrement d'environ 0,1 à 5 % et de préférence d'environ 0,15 à 3 % dans le cas des métaux nobles du groupe VIII (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir) et d'environ 0,5 à 15 % et de préférence d'environ 1 à 10 % dans le cas des métaux non nobles du groupe VIII (Fe, Co, Ni).

Dans l'étape b) le support minéral peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie, l'oxyde de bore, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. Ce support comprendra de préférence au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, l'iode et le brome et de préférence le chlore et le fluor. Dans une forme avantageuse de réalisation, ce support comprendra du chlore et du fluor. La quantité d'halogène sera le plus souvent d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support. Le support le plus souvent utilisé est l'alumine. L'halogène est habituellement introduit sur le support à partir des halogénures d'acide correspondant et le métal noble, de préférence, le platine ou le palladium, à partir par exemple de solutions aqueuses de leur sels ou composés tel que par exemple l'acide hexachloroplatinique dans le cas du platine.

La quantité de métal noble (Pt ou Pd préférés) de ce catalyseur de l'étape b) sera de préférence d'environ 0,01 à 10 %, souvent d'environ 0,01 à 5 % et le plus souvent d'environ 0,03 à 3 % exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini.

Un catalyseur particulièrement avantageux est décrit dans le brevet FR-2.240.905 dont l'enseignement est inclus. Il comprend un métal noble, de l'alumine, un halogène, et il a été préparé par mélange du support alumineux avec un composé du métal noble et un réducteur de formule  $AlX_yR_{3-y}$  où y est égal à 1, 3/2 ou 2, X est un halogène et R un radical monovalent d'hydrocarbure.

Un autre catalyseur qui convient bien est celui décrit dans le brevet US-4,225,461. Il comprend un métal noble et un halogène et a été préparé de façon particulière.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### Exemple 1

On dispose d'une coupe gazole de distillation directe. Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 1. Sa teneur en soufre est de 1,44 %.

On traite cette coupe gazole selon un schéma en 2 étapes :

- une première étape sur un catalyseur contenant sous forme d'oxyde environ 3 % de nickel, 16,5 % de molybdène et 6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur alumine. Cette première étape vise à la désulfuration et à la déazotation profonde de la coupe gazole
- une deuxième étape sur un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine sur alumine. Cette deuxième étape vise essentiellement à la désaromatation profonde de l'effluent de la première étape, mais permet également de diminuer encore la teneur en soufre.

On effectue la première étape dans une unité pilote d'hydrotraitement. Celle-ci comporte deux réacteurs en série pouvant contenir jusqu'à 20 l. de catalyseur en lit fixe. L'unité comporte un compresseur de recyclage de l'hydrogène. L'écoulement des fluides est descendant dans chacun des réacteurs. L'unité dispose d'une colonne en ligne de stripping à la vapeur qui permet de stripper l'effluent de la réaction qui se trouve ainsi complètement débarrassé de l'H<sub>2</sub>S et du NH<sub>3</sub> formé au cours de la réaction.

On charge dans cette unité pilote 5 l. du même catalyseur dans chacun des réacteurs.

On effectue dans cette unité une désulfuration et une déazotation profonde de la dite coupe gazole en lui appliquant

## EP 0 849 350 A1

les conditions opératoires suivantes :

- VVH=1,5 h<sup>-1</sup>
- pression totale=50 bar (10 bar = 1 MPa)
- 5 - Recyclage H<sub>2</sub> = 400 Normaux litre H<sub>2</sub>/litre de charge (NI/l)
- Température=340 °C

On obtient ainsi un produit profondément désulfuré (teneur en soufre inférieure à 50 ppm) et très profondément déazoté (teneur en azote inférieure à 6 ppm).

Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 1. Le bilan matière est reporté dans le tableau 2.

On conserve l'effluent pour des essais pilote de seconde étape.

On effectue la deuxième étape dans une unité pilote de plus petite taille comportant un réacteur de 1 l. avec écoulement ascendant des fluides. L'unité ne comporte pas de compresseur de recyclage.

On charge dans cette unité 1 l. du catalyseur en lit fixe.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- VVH=6 h<sup>-1</sup>
- Pression totale=50 bar
- Débit H<sub>2</sub> = 400 NI. H<sub>2</sub> /l. de charge
- 20 - Température =300 °C

On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en aromatiques inférieure à 5 %) et ayant un indice de cétane moteur très fort (65).

Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau N° 1.

Le bilan matière est reporté dans le tableau 2. On ne détecte pas de formation de gaz au cours de l'opération. L'intégralité de l'effluent peut donc être valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Tableau N° 1

| Analyse charge et effluent 1ère et 2ème étape |                  |            |            |
|---|------------------|------------|------------|
| propriétés                                    | Charge Gazole SR | 1ère étape | 2ème étape |
| Densité 15/4                                  | 0,852            | 0,830      | 0,824      |
| Indice Refraction                             | 1,4748           | 1,4600     | 1,454      |
| Pt. Ecoulement °C                             | -3               | -3         | -6         |
| Pt. Aniline °C                                | 71,7             | 79,1       | 86,7       |
| Soufre ppm                                    | 14400            | 30         | 4          |
| Azote ppm                                     | 110              | 6          | 6          |
| Aromatiques %p                                | 30               | 22         | 2          |
| Indice Cétane moteur                          | 56               | 61         | 65         |
|   |                  |            |            |
| D86 : PI °C                                   | 223              | 205        | 205        |
| D86 : 95%v °C                                 | 375              | 365        | 359        |
| (D86 signifie selon la méthode ASTM-D86)      |                  |            |            |

Tableau N° 2:

| Bilan matière 1ère et 2ème étape |            |            |
|----------------------------------|------------|------------|
| % pds/charge                     | 1ère étape | 2ème étape |
|                                  |            |            |
| H <sub>2</sub> S                 | 1,53       | 0,01       |

# EP 0 849 350 A1

Tableau N° 2: (suite)

| Bilan matière 1ère et 2ème étape |            |            |
|----------------------------------|------------|------------|
| % pds/charge                     | 1ère étape | 2ème étape |
| NH3                              | 0,01       | 0,00       |
| C1                               | 0,01       | 0,00       |
| C2                               | 0,01       | 0,00       |
| C3                               | 0,02       | 0,00       |
| C4                               | 0,02       | 0,00       |
| C5+                              | 99,14      | 100,49     |
| Total                            | 100,74     | 100,50     |

## Exemple 2

On dispose d'une coupe gazole de craquage catalytique (LCO). Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 3. Sa teneur en soufre est de 1,56 %.

On traite cette coupe gazole selon un schéma en 2 étapes :

- une première étape sur un catalyseur contenant sous forme d'oxyde environ 3 % de nickel, 16,5 % de molybdène et 6 % de  $P_2O_5$  sur alumine. Cette première étape vis à la désulfuration et à la déazotation profonde de la coupe gazole
- une deuxième étape sur un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine sur alumine. Cette deuxième étape vise essentiellement à la désaromatisation profonde de l'effluent de la première étape, mais permet également de diminuer encore la teneur en soufre et en azote.

On effectue la première étape dans une unité pilote d'hydrotraitement. Celle-ci comporte deux réacteurs en série pouvant contenir jusqu'à 20 l. de catalyseur. L'unité comporte un compresseur de recyclage de l'hydrogène. L'écoulement des fluides est descendant dans chacun des réacteurs. L'unité dispose d'une colonne en ligne de strippage à la vapeur qui permet de stripper l'effluent de la réaction qui se trouve ainsi complètement débarrassé de l' $H_2S$  et du  $NH_3$  formé au cours de la réaction.

On charge dans cette unité pilote 5 l. du même catalyseur dans chacun des réacteurs.

On effectue dans cette unité une désulfuration et une déazotation profonde de la dite coupe gazole en lui appliquant les conditions opératoires suivantes :

- $VVH=1 \text{ h}^{-1}$
- pression totale=80 bar (10 bar = 1 MPa)
- Recyclage  $H_2$  = 400 NI  $H_2$ /l de charge
- Température=375 °C

On obtient ainsi un produit profondément désulfuré (teneur en soufre inférieure à 50 ppm) et très profondément déazoté (teneur en azote inférieure à 6 ppm).

Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 3. Le bilan matière est reporté dans le tableau 4.

On conserve l'effluent pour des essais pilote de seconde étape.

On effectue la deuxième étape dans une unité pilote de plus petite taille comportant un réacteur de 1 l. avec écoulement ascendant des fluides. L'unité ne comporte pas de compresseur de recyclage.

On charge dans cette unité 1 l. du catalyseur.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- $VVH=4 \text{ h}^{-1}$
- Pression totale=50 bar
- Débit  $H_2$  = 400 l.  $H_2$  /l. de charge
- Température =300 °C

On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en aromatiques inférieure à 5 %) et ayant un

# EP 0 849 350 A1

indice de cétane moteur de 54.

Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau N° 3.

Le bilan matière est reporté dans le tableau 4. On ne détecte pas de formation de gaz au cours de l'opération. L'intégralité de l'effluent peut donc être valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Tableau N° 3

| Analyse charge et effluent 1ère et 2ème étape |            |            |            |
|---|------------|------------|------------|
| propriétés                                    | Charge LCO | 1ère étape | 2ème étape |
| Densité 15/4                                  | 0,942      | 0,873      | 0,857      |
| Indice Refraction                             | 1.5417     | 1.4818     | 1,4676     |
| Pt.Ecoulement °C                              | 3          | 3          | 3          |
| Pt. Aniline °C                                | 37         | 62         | 76         |
| Soufre ppm                                    | 15600      | 30         | 5          |
| Azote ppm                                     | 1089       | 16         | 8          |
| Aromatiques %p                                | 72         | 32         | 4          |
| Indice Cétane moteur                          | 27         | 45         | 54         |
| D86 :PI °C                                    | 184        | 147        | 174        |
| D86 :95%v °C                                  | 394        | 382        | 380        |

Tableau N° 4

| Bilan matière 1ère et 2ème étape |            |            |
|----------------------------------|------------|------------|
| %pds/charge                      | 1ère étape | 2ème étape |
| H2S                              | 1,66       | 0,00       |
| NH3                              | 0,13       | 0,00       |
| C1                               | 0,08       | 0,00       |
| C2                               | 0,08       | 0,00       |
| C3                               | 0,06       | 0,00       |
| C4                               | 0,05       | 0,00       |
| C5+                              | 100,36     | 100,92     |
| Total                            | 102,42     | 100,93     |

## Exemple 3

On traite la même charge que celle mentionnée dans l'exemple 2, dans les mêmes conditions de VVH, pression totale, recyclage H<sub>2</sub> et température dans chacune des étapes, la seule différence étant que dans la 1ère étape on utilise un catalyseur contenant, sous forme d'oxyde, environ 3 % de nickel, 15 % de molybdène, 6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 3,5 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur alumine et dans la 2ème étape un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine, 1 % de chlore et 1 % de fluor sur alumine. Le bilan matière de chacune de ces étapes est le même que celui donné dans l'exemple 2, tableau 4. L'analyse de l'effluent de 1ère étape et de 2ème est reportée dans le tableau ci-après.

| Propriétés         | Charge LCO | 1ère étape | 2ème étape |
|--------------------|------------|------------|------------|
| Densité 15/4       | 0,942      | 0,873      | 0,856      |
| Indice réfraction  | 1,5417     | 1,4816     | 1,4666     |
| Pt d'écoulement °C | 3          | 3          | 3          |



(suite)

| Propriétés           | Charge LCO | 1ère étape | 2ème étape |
|----------------------|------------|------------|------------|
| Pt d'aniline °C      | 37         | 62         | 77         |
| Soufre ppm           | 15 600     | 21         | 4          |
| Azote ppm            | 1 089      | 8          | 4          |
| Aromatiques % poids  | 72         | 32         | 3          |
| Indice cétane moteur | 27         | 45         | 45         |
|                      |            |            |            |
| D86 PI °C            | 184        | 147        | 174        |
| D86 95 % °C          | 394        | 382        | 380        |

Cet exemple montre bien l'effet de l'utilisation d'un catalyseur contenant du bore dans la 1ère étape et il montre également l'influence de l'utilisation d'un catalyseur contenant à la fois du chlore et du fluor en 2ème étape.

## Revendications

1. Procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes avec introduction d'hydrogène et éventuel recyclage d'hydrogène au niveau de chacune des première et deuxième étapes indépendamment entre elles :

a) au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et

b) au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer au moins une partie du produit issu du strippage à la vapeur de l'effluent obtenu à l'issue de la première étape, produit qui est au moins en partie désulfuré et déazoté, et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant, sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm d'azote et les conditions de l'étape b) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) comprennent une température de 300 °C à 450 °C, une pression totale de 2 MPa à 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide de 0,1 à 10 h<sup>-1</sup> et celle de l'étape b) une température de 200 °C à 400 °C, une pression totale de 2 MPa à 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide de 0,5 à 10 h<sup>-1</sup>.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du molybdène ou un composé de molybdène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 2 à 30% et un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 15%.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le métal du GVIII est le nickel et le métal du GVIB le molybdène.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend en outre du bore ou au moins un composé de bore en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support inférieure ou égale à 10 %.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le support des catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape b) sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie l'oxyde de bore, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend au moins un halogène.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend une quantité d'halogène d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend du chlore et du fluor.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 10%.
14. Carburant obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 2996

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes     | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)       |
| X  | US 5 110 444 A (UOP)<br>* colonne 12, ligne 50 - ligne 54:<br>revendications 1-17 * | 1-8, 13, 14   | C10G65/08                                 |
| Y  | ---   | 9-12  |   |
| Y  | US 4 875 992 A (EXXON)<br>* revendications 1-16 *                                   | 9-12  |   |
| D, A   | US 4 225 461 A (IFP)<br>-----   |   |   |
|  |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
|  |   |   | C10G                                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications   |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>   |   | Date d'achèvement de la recherche<br><b>19 février 1998</b>   | Examineur<br><b>Michiels, P</b>           |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>A : membre de la même famille, document correspondant |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : état de l'art technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |   |

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C02)